



IZRABA ODPADNE KMETIJSKE BIOMASE V PAPIRNI INDUSTRIJI

USE OF WASTE AGRICULTURAL BIOMASS IN THE PAPER INDUSTRY

Jan HOČEVAR¹, Janja ZULČ², Primož TITAN³, Jernej ISKRA^{1,3}

IZVLEČEK

Pri pridelavi poljščin (žito, koruza) se neposredno uporabi le del rastline. Preostanek v obliki stebelne biomase običajno ni optimalno izkoriščen, čeprav predstavlja bogat vir naravnih polimerov. V raziskavi smo okarakterizirali tipične žetvene ostanke, kot so mešana koruzna biomasa, koruzna stebela ter oluščeni koruzni storži in pšenična slama. Določili smo kemično sestavo reprezentativnih vzorcev, in sicer vsebnost celuloze, hemiceluloze, lignina, ekstraktivnih snovi in pepela. Okarakterizirali smo nekatere morfološke in mehanske lastnosti celuloznih vlaken, pridobljenih z alkalno delignifikacijo. Vlakna smo uporabili tudi za sintezo karboksimetil celuloze (CMC), ki je vsestransko uporaben derivat celuloze. Zaradi razpoložljivih količin, visoke vsebnosti celuloze, in sicer med 35 % in 44 %, ter ugodnih morfoloških (dolžina, širina) in mehanskih lastnosti vlaken, je omenjena biomasa primerna za proizvodnjo papirja in celuloznih derivatov.

Ključne besede: biomasa, kmetijski ostanki, delignifikacija, celuloza, karboksimetil celuloza (CMC).

ABSTRACT

Only part of the plant (wheat, maize) is used directly as food. The residual biomass (stalks etc.) is usually not used optimally, although it is a rich source of natural polymers. In this study, we have characterised typical crop residues, e.g. corn stover, stems, peeled cobs and wheat straw. We evaluated the chemical composition of representative samples by determining cellulose, hemicellulose, lignin, extractive compounds and ash. We also measured some morphological and mechanical properties of cellulose fibres produced by alkaline delignification. In addition, we have used fibres for the synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC), which is a widely applicable cellulose derivative. Due to the available quantities, the high cellulose content, which is between 35% and 44%, and the favourable morphological (length, width) and mechanical properties of fibres, the residual biomass is suitable for the production of paper and cellulose derivatives.

Keywords: biomass, agricultural residues, delignification, cellulose, carboxymethyl cellulose (CMC).

1 UVOD

Dandanes se velikokrat srečujemo s škodljivimi vplivi na okolje, ki so posledica delovanja sodobne industrije in to je tudi pripeljalo do točke, ko je znanost začela uporabljati rastlinsko biomaso na različnih področjih in s tem začela razvijati sonaravne materiale in procese. Na primer na področju kmetijstva in živilske industrije pridelamo velike količine ostankov biomase. Odpadne produkte nekateri kmetje uporabljajo kot hrano za živali, največkrat pa presežna biomasa ostaja kar na mestu nastanka, se kompostira ali pa jo pridelovalci sežgejo. Odpadna biomasa pa ima še veliko drugih potencialov, saj bi se jo dalo uporabiti tudi za proizvodnjo papirja in kemikalij.

Rastlinsko biomaso sestavljajo predvsem celuloza, hemiceluloza in lignin. Poleg omenjenih komponent so prisotne še anorganske spojine (karbonati in silikati) ter ekstraktivi. Najpomembnejša je celuloza, ki je najbolj razširjen naravni polimer na Zemlji. Celuloza je linearna makromolekula s precej visoko molekularno maso. Osnovna strukturna enota makromolekule je monosaharid glukoza, in sicer beta-D-glukoza. Posamezne enote se med seboj povezujejo z glikozidno β -1,4-vezjo [1]. Celuloza je neto-

ksična, obnovljiva in hkrati biorazgradljiva snov. Rastlinska biomasa vsebuje v povprečju med 30 % in 40 % celuloze, z izjemo lesnih vrst, kjer se giblje njena vsebnost med 41 % in 45 % [2]. Celulozo je možno modificirati, med drugim jo lahko pretvorimo v celulozne etre in estre [3]. Eden izmed najbolj pogostih produktov modifikacije je karboksimetil celuloza (CMC). Gre za celulozni eter, ki je linearni, dolgovrzični, vodotopni anionski polisaharid s precej visoko viskoznostjo in izrazitim polielektrolitskim značajem. Omenjeni celulozni derivat danes predstavlja pomembno sestavino v tekstilni, papirni, živilski, barvni in farmacevtski industriji [4].

Namen naše raziskave je bil določitev kemične sestave tipičnih koruznih in pšeničnih ostankov ter izolacija celuloznih vlaken s pomočjo laboratorijske delignifikacije, ovrednotenje najpomembnejših morfoloških in mehanskih lastnosti vlaken ter priprava karboksimetil celuloze.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Vzorci

Vzorci pšenične slame, mešanih koruznih ostankov (koruznica, koruznih ste-

bel in oluščeni storžev) smo pridobili po žetvi leta 2018. Sušili smo jih s pomočjo zraka s stalno temperaturo 32°C.

2.2 Kemijska karakterizacija biomase

Pred izvedbo kemijske analize smo vzorce biomase zmelali do velikosti delcev 0,5 mm. Vsebnost celuloze smo določili po Kürschner-Hofferjevi metodi [5], hemiceluloze po kloritni metodi [6], lignina s pomočjo Klasonove metode (TAPPI T 222 om 02), pepela po standardni metodi TAPPI T 211 om-93 in ekstraktivov po standardni metodi TAPPI T 204 cm 97. Vse analize smo izvedli v dveh paralelkah, rezultati so povprečne vrednosti obeh meritev. Pri delu smo uporabili komercialno dostopne kemikalije.

2.3 Delignifikacija

Pred začetkom delignifikacije smo biomaso narezali na manjše, približno 4 cm velike koščke. Proces delignifikacije smo izvajali pri 160°C in povišanem tlaku (7 bar) v 5 L laboratorijskem delignifikatorju. Posušeno biomaso smo zmešali z vodno raztopino NaOH, pri čemer je masa uporabljenih granul NaOH znašala 18 % absolutno suhe biomase. Utežno razmerje med biomaso in vodo je bilo



1 : 5. Po segrevanju do 160°C, kar je trajalo okoli 40 minut, smo proces delignifikacije izvajali še uro in pol oziroma tri ure. Vlakna smo po končani delignifikaciji dobro sprali z vodo, nakar je sledilo razvlaknjevanje, prebiranje in homogenizacija.

2.4 Kappa število

Vsebnost preostalega lignina v vlaknih oz. Kappa število smo določili v skladu s standardom ISO 302:2015(E).

2.5 Morfološke lastnosti

Povprečne dolžine in širine vlaken ter debeline celične stene smo določili s pomočjo instrumenta Valmet Fiber Image Analyser FS5, pri čemer smo uporabili razredčene vodne suspenzije celuloznih vlaken s koncentracijo 60 mg/L. Rezultati so povprečne vrednosti treh ponovitev.

2.6 Mikroskopija vlaken

Za mikroskopiranje vlaken smo uporabili optični mikroskop Nikon Eclipse 80i s 40-kratno povečavo.

2.7 Mehanske lastnosti

Za določitev mehanskih lastnosti smo pripravili vlakninske liste v skladu s standardom ISO 5269-2. Izmerili smo gramaturo (SIST EN ISO 536), debelino (SIST EN ISO 534), utržni indeks (SIST EN ISO 1924-2), raztržni indeks (SIST EN ISO 1974) in razpočni indeks (SIST EN ISO 2758). Pri vseh določitvah smo uporabili nemleta vlakna.

2.8 Sinteza karboksimetil celuloze (CMC)

Sintezo CMC smo izvajali v treh različnih topilih, in sicer izopropanolu, etanolu in HFIP (1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-propanol). Pri sintezi smo uporabljali 2,55 mmol NaOH na mmol glukoze enote (AGU) (v primeru in situ tvorbe natrijevega kloroacetata pa 5,1 mmol NaOH na mmol AGU) in 2,04 mmol natrijevega kloroacetata na mmol AGU oziroma v primeru in situ tvorbe natrijevega kloroacetata 2,04 mmol kloroocetne kisline na mmol AGU. Najprej smo izvedli proces deprotonacije (alkalizacije) hidroksilnih skupin. Uporabili smo 4 mL čistega topila, celulozno pulpo (masa absolutno suhe snovi je bila 81 mg) in 1,275 mmol NaOH. V primeru, ko smo uporabili izopropanol kot topilo, smo zaradi slabše topnosti NaOH dodali 0,12 mL destilirane vode in tako povečali topnost NaOH. Reakcija deprotonacije je potekala 1 uro pri temperaturi med 25°C in 40°C. Nato smo izvedli proces etrenja s pomočjo 1,02 mmol natrijevega kloroacetata oziroma kloroocetne kisline (v tem primeru smo dodali še 1,275 mmol NaOH v raztopino), ki smo ju predhodno zmešali

z 2 mL čistega topila in 400 µL destilirane vode in dodali v raztopino, kjer smo izvajali proces alkalizacije. Proces eterifikacije smo izvajali pri temperaturi med 60°C in 75°C med 1 uro in 23 urami. Na koncu smo reakcijsko mešanico ohladili in ji dodali očetno kislino, z namenom nevtralizacije presežka NaOH. Trden preostanek smo odfiltrirali in ga sprali s 70 % vodno raztopino metanola ter nato z absolutnim alkoholom, v katerem smo izvedli reakcijo. Modificirano celulozno vlaknino smo nato posušili pri 100°C do konstantne mase.

Pri procesu karboksimetiliranja smo skušali kar se le da optimizirati porabo topila, uporabljenega v obeh reakcijskih stopnjah, zato smo porabo topila postopoma zmanjševali do količin navedenih v eksperimentalnem postopku.

Pri protoniranju modificiranega produkta smo zatehtali 50 mg natrijeve soli CMC ter jo štiri ure mešali pri sobni temperaturi v mešanici 2 mL absolutnega etanola in 300 µL koncentrirane HCl. Protonirani produkt smo nato odfiltrirali, sprali z absolutnim metanolom in nato še s 70 % vodno raztopino metanola ter posušili v sušilniku do konstantne mase. Sledila je analiza s pomočjo FTIR spektroskopije.

2.9 Karakterizacija CMC

Stopnjo substitucije smo določali na komercialni karboksimetil celulozi, z namenom lažje karakterizacije CMC celuloze, sintetizirane iz vzorcev biomase. Karakterizacijo smo izvajali po dveh postopkih, in sicer po metodi nevtralizacijske titracije (po metodi opisani v [7])

in Eylerjevi metodi (po standardnem postopku opisanem v [8]).

2.10 SEM analiza

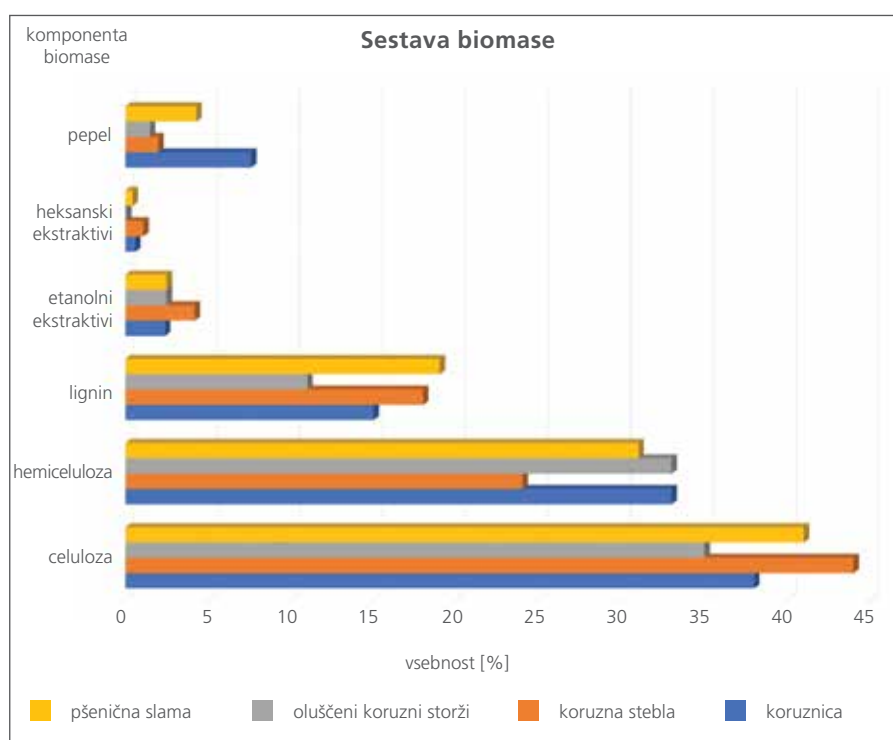
SEM mikroskopske slike izolirane celulozne vlaknine in CMC smo posneli z elektronskim vrstičnim mikroskopom Thermo Fisher Scientific Quattro S.

2.11 FTIR spektroskopija

FTIR spektre celuloznih vlaken in CMC smo posneli na instrumentu Spectrum Two PerkinElmer oziroma Bruker FTIR Alpha Platinum ATR. Kot referenco smo uporabljali komercialno dostopno kristalinično CMC celulozo in komercialno beljeno in nebeljeno celulozno vlaknino.

3 REZULTATI

Kemijska analiza je pokazala, da obravnavani vzorci (koruznica, koruzni storži in stebela ter pšenična slama) vsebujejo precej različne deleže celuloze, hemiceluloze in lignina. To je bilo tudi pričakovano, saj smo analizirali dokaj različne materiale, in sicer od primerov olesene biomase (pšenična slama in koruzna stebela) do manj olesene (mešana koruzna biomasa z velikim deležem koruznih listov) oziroma kompleksne biomase (koruzni storži). Vsebnost celuloze in lignina je v primeru bolj olesene biomase (pšenična slama in koruzna stebela) večja, medtem ko je delež hemiceluloze nekoliko nižji. Vsebnost ekstraktivov in hemiceluloze je v analiziranih biomasah, z izjemo koruznih stebel, precej podobna. Pepela in ekstraktivov je v biomasah bistveno manj kot drugih komponent (Slika 1).



Slika 1: Sestava biomase
Figure 1: Composition of biomass



Kot se vidi s Slike 1, je bil delež celuloze v vseh obravnavanih biomasah dokaj visok (> 35 %), zato smo izvedli postopek delignifikacije, s pomočjo katerega smo pretvorili lignin v topno obliko ter ga na ta način odstranili iz biomase. Lastnosti izolirane celulozne vlaknine so se pri posameznih vzorcih nekoliko razlikova-

gladka, hkrati pa je moč opaziti različne vlakninske strukture (Slike 2e in 2j s 5000-kratno ter 2u z 250-kratno povečavo). Tudi optične mikroskopske slike (40-kratna povečava) kažejo prisotnost različnih celičnih struktur, predvsem trahaj ter parenhimskih in epidermijskih celic [9] (Slike 2d, 2i in 2t).

kacije poveča. Mehanske lastnosti so zelo odvisne tudi od vira biomase. Ugotovili smo, da imajo koruzna stebela izmed vseh uporabljenih materialov najboljše lastnosti, torej najmočnejša vlakna. Iz tega sklepamo, da je za pridobivanje celulozne pulpe primernejša bolj olesenela biomasa. Poleg časa delignifikacije in vrste biomase



Slika 2: Biomasa (1. stolpec), neobdelana pulpa (2. stolpec), izolirana celuloza (3. stolpec), optične (4. stolpec) ter SEM mikroskopske slike (5. stolpec) celuloze izolirane iz pšenične slame (1. vrsta), koruzovine (2. vrsta), olušenih koruznih storžev (3. vrsta) in koruznih stebel (4. vrsta).
 Figure 2: Biomass (1. column), untreated pulp (2. column), isolated cellulose (3. column), optical (4. column) and SEM microscopic images (5. column) of cellulose isolated from wheat straw (1. line), corn stover (2. line), peeled corn cobs (3. line) and corn stems (4. line).

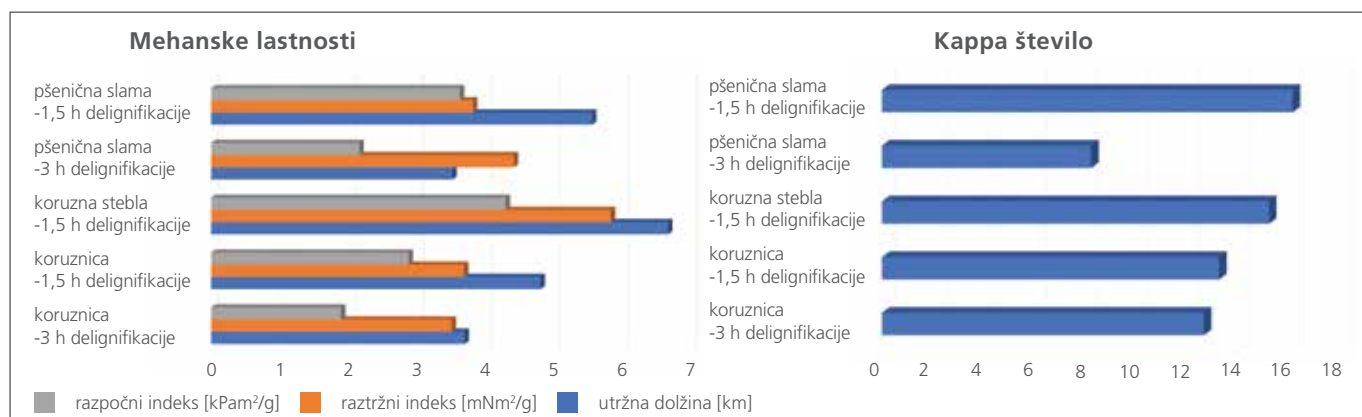
le. Kot je razvidno s Slike 2, so se vlakna razlikovala po barvi (Slike 2c, 2h, 2m in 2s), hkrati pa tudi po strukturi. V primeru koruznih storžev se iz optičnih in SEM mikroskopskih slik (250-kratna povečava) vidi, da ima izolirana celulozna masa obliko skupkov, torej nevlaknato strukturo (Slike 2n in 2o), zato nismo mogli pripraviti vlakninskih listov in določiti mehanskih lastnosti. V drugih primerih se na SEM slikah vidi, da vlakna niso

Izkazalo se je, da so mehanske lastnosti in Kappa število odvisni od pogojev delignifikacije. S Slike 3 je namreč razvidno, da se s podaljševanjem časa delignifikacije vrednosti Kappa števila in mehanskih parametrov zmanjšujejo. Zmanjševanje Kappa števila pomeni manjšo vsebnost lignina na vlaknih, kar posledično vpliva tudi na mehanske in optične lastnosti izolirane vlaknine, hkrati pa se njena dovtetnost za izvedbo različnih procesov modifi-

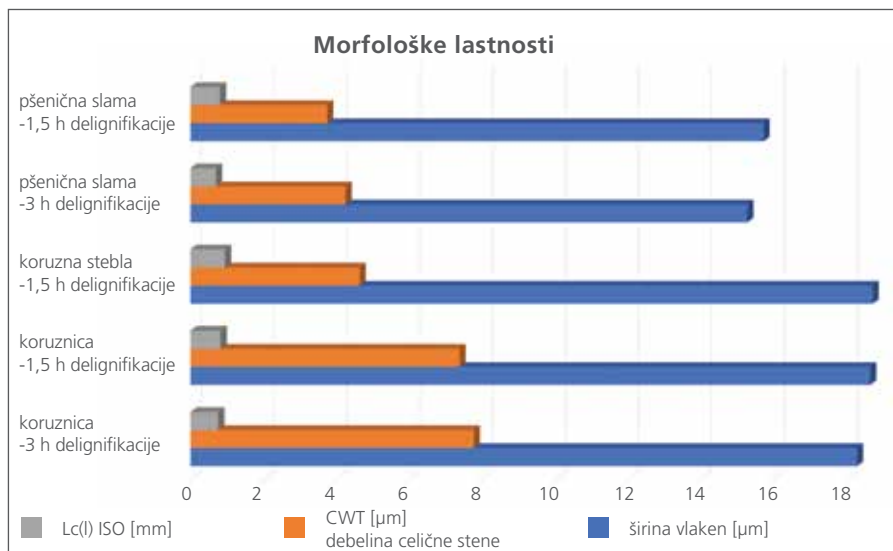
pa na kakovost celulozne vlaknine vpliva-jo še drugi pogoji, kot na primer količina NaOH, uporabljenega pri procesu.

Morfološke lastnosti celuloznih vlaken se ne spreminjajo bistveno s pogoji delignifikacije (Slika 4), opazne pa so razlike med slamo in koruzo. Slednja ima daljša in širša vlakna z debelejšimi celičnimi stenami.

Vsa analizirana vlakna imajo podobne morfološke lastnosti kot listavci in že v



Slika 3: Odvisnost mehanskih lastnosti in Kappa števila celulozne vlaknine od časa delignifikacije
 Figure 3: Dependence of mechanical properties and Kappa number of cellulose fibers on delignification time

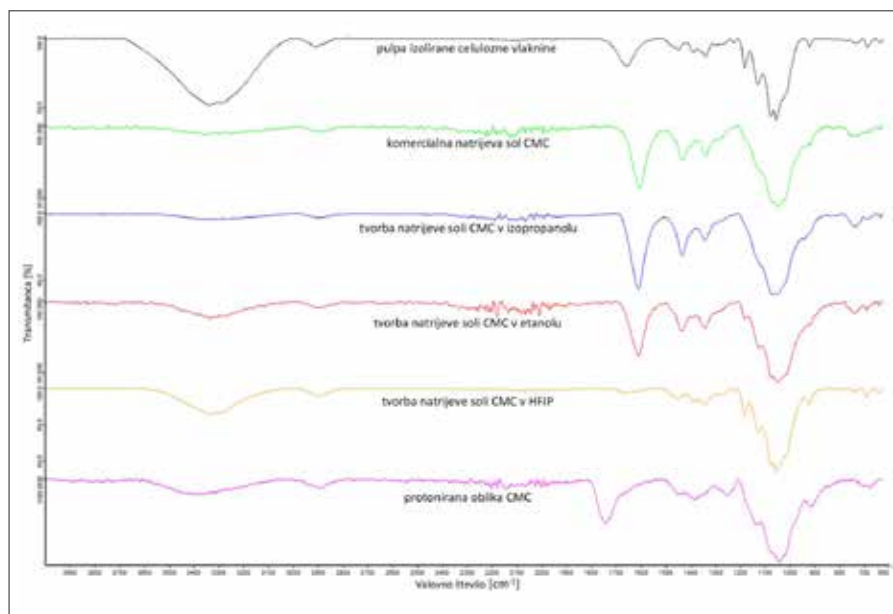


Slika 4: Odvisnost morfoloških lastnosti celulozne vlaknine od časa delignifikacije
Figure 4: Dependence of morphological properties of cellulose fibers on delignification time

osnovi, brez dodatnega mletja, sorazmerno visoko mehansko jakost. Zaradi ugodnih karakteristik predstavljajo omejeni kmetijski ostanki, razen oluščenih koruznih storžev, potencialno alternativno surovino za proizvodnjo papirja.

Izkoristki delignifikacije so bili najnižji pri koruznici, in sicer okrog 24 %, kar je razumljivo, saj je bila tam tudi vsebnost celuloze nižja. Nasprotno so bile vrednosti

Rezultati so pokazali, da je sinteza dokaj odvisna od topila, v katerem poteka. Reakcija precej dobro poteka v izopropanolu in etanolu kot topilu, medtem ko v HFIP poteka precej slabše (Slika 5). To bi lahko pripisali značaju topila. Namreč izkazalo se je, da pri procesu eterifikacije, hidroksilne skupine topila tekmujejo s celuloznimi, pri čemer nastajajo nizkomolekularni etri. Zato je uporaba izopropanola kot topila bolj optimalna, kot na primer



Slika 5: FTIR spektri izolirane celulozne vlaknine in natrijeve soli karboksimetil celuloze sintetizirane v različnih topilih (alkalizacijski proces se je izvajal pri 40°C 1 uro in etrenje pri 70°C 7 ur) na celulozni vlaknini pšenične slame ter FTIR spekter komercialne natrijeve soli CMC in protonirane oblike CMC
Figure 5: FTIR spectrum of isolated cellulose fibers and sodium salt of carboxymethyl cellulose synthesized in different solvents (alkalization process was carried out at 40°C for 1 hour and etherification at 70°C for 7 hours) using cellulose fibers isolated from wheat straw and FTIR spectrum of commercial sodium salt of CMC as well as protonated form of CMC

nekoliko višje pri slami in koruznih steblih in so se gibale med 30 % in 40 %, kar sovпада z višjim deležem celuloze v biomasi. Čas delignifikacije ni imel bistvene vpliva na izkoristke.

Celulozna vlakna smo modificirali preko Williamsonove sinteze etrov in na ta način tvorili karboksimetil celulozo (CMC).

metanola, kjer je reaktivnost hidroksilnih skupin topila večja [10].

Rezultati so pokazali, da karboksimetiliranje poteka na vseh vzorcih biomase, tudi na oluščenih koruznih storžih, ne glede na to, da se morfološke in mehanske lastnosti ter Kappa število izolirane celuloze razlikujejo. Za lažje ovrednotenje spektrov

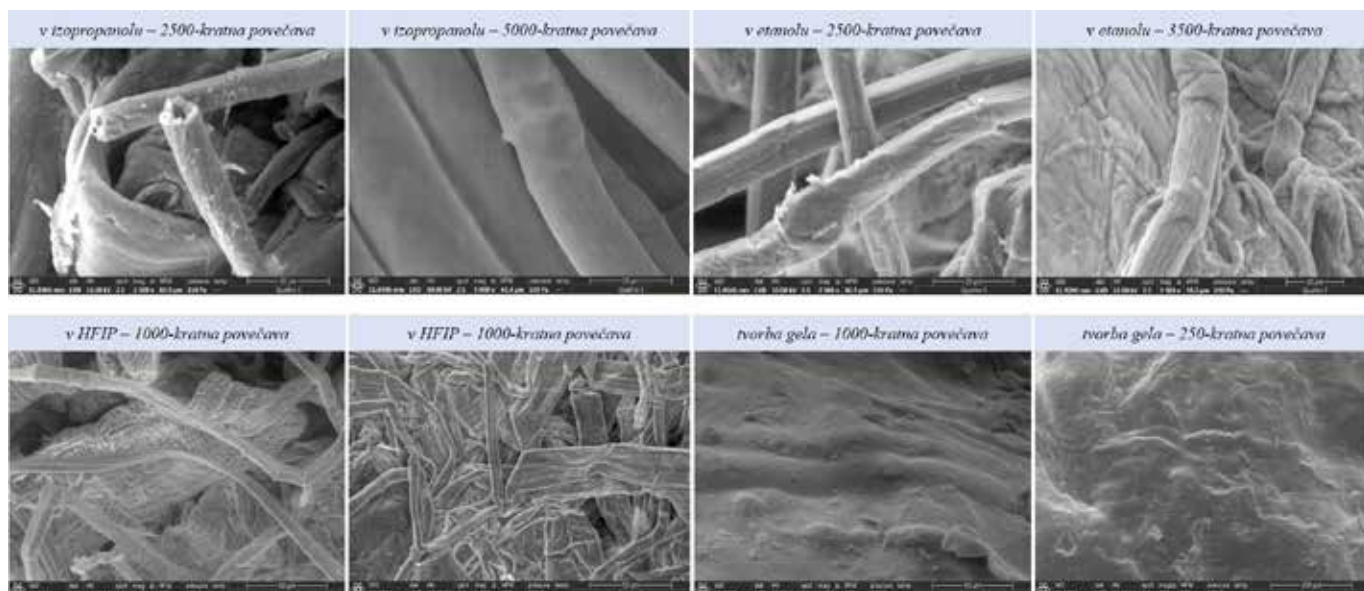
smo izvedli tudi določitev stopnje substitucije, na komercialni CMC celulozi, po nevtralizacijski titraciji oziroma Eylerjevi titracijski metodi. Izkazalo se je, da je stopnja substitucije komercialne CMC celuloze okoli 0,7 (Slika 5), kar se ujema tudi s komercialno navedenim intervalom. Iz primerjave spektra komercialne CMC celuloze s spektri pridobljenimi pri sintezi CMC na obravnavani biomasi, lahko sklepamo, da je stopnja substitucije, ki smo jo dosegli med sintezo v izopropanolu oziroma etanolu, kot topilu, dokaj dobra.

Potek reakcije ni odvisen bistveno od tega, ali se kot izhodno snov uporabi regenerirano celulozo (celulozo II) ali ne, saj je iz obeh vrst celuloze moč tvoriti CMC. Celulozo II se sicer pridobi z intenzivnim mešanjem celuloze I v 18 % vodni raztopini NaOH med 0,5 ure in 1 uro pri sobni temperaturi. Nato se celulozno vlaknino prefiltrira in dobro spere z destilirano vodo [10]. Pri tem pride do spremembe v strukturi celulozne vlaknine. Celuloza I, ki sicer ne predstavlja oblike celuloze z najmanjšo prosto energijo, ima paralelne verige medsebojno povezanih glukoznih enot, medtem ko imamo v primeru regenerirane celuloze (celuloze II) antiparalelne verige. Slednja struktura predstavlja tudi strukturo z nižjo prosto energijo.

Rezultati so pokazali, da se karboksimetil celuloza tvori že po eni uri izvajanja procesa etrenja, in sicer na vseh obravnavanih biomasah. Seveda so stopnje substitucije v tem primeru manjše, kakor v primeru, ko omenjeno stopnjo izvajamo dlje časa. Za razliko od etrenja pa čas izvajanja procesa deprotoniranja ne vpliva bistveno na stopnjo substitucije in s tem na lastnosti modificirane celulozne vlaknine. Stopnja substitucije produkta je sicer precej odvisna tudi od drugih pogojev, pod katerimi poteka proces karboksimetiliranja (na primer koncentracija reagentov uporabljenih v obeh stopnjah procesa, temperatura itd.).

Zaradi industrijske pomembnosti sinteze smo preizkusili potek reakcije tudi na večji (gramski) skali in ugotovili, da je to moč izvesti tudi na večji skali. Seveda smo pri sintezi uporabili kar se da optimalne količine dodanega topila in vode. Pri sintezi, tudi na manjši skali, se namreč izkaže, da prav s količino topila in s tem koncentracijo reagentov bistveno vplivamo na stopnjo substitucije CMC [10].

Kot že rečeno, se je potek modifikacijskih reakcij razlikoval v odvisnosti od uporabljenega topila. Prav zato smo s pomočjo elektronske vrstične mikroskopije proučili morebitne razlike v strukturi karboksimetil celuloze, sintetizirane v omenjenih topilih. S Slike 6 je razvidno, da uporabljeno topilo vpliva na morfoložijo vlaken. Znano je namreč, da povzroči vnos karboksilnih skupin v celulozno vlaknino sterične efekte med celuloznimi verigami, modificira kristalno strukturo celuloze in povzroči



Slika 6: SEM mikroskopske slike modificiranih celuloznih vlaken v različnih topilih oziroma ob prisotnosti vode, kjer se tvori gelu podobna snov
Figure 6: SEM microscopic images of modified cellulose fibers in different solvents as well as in the presence of water, where a gel-like substance is formed

odbojni efekt med celuloznimi vlakni [11]. Na spodnji sliki se v primeru uporabe izopropanola kot topila vidi nastanek hidrogelov. Slednje je moč opaziti po tem, da so vlakna povsem gladka, kar pomeni, da je njihova sestava precej homogena [12]. Njihov nastanek pa je povezan s prisotnostjo vode. Ko je dodatek vode večji, se tvori gelu podobna snov (Slika 6).

Pri sintezi CMC sicer potekajo tudi stranske reakcije, zato je nujno, da pri filtraciji produkt dobro speremo tako z absolutnim alkoholom kot tudi z vodno raztopino alkohola, saj na ta način odstranimo stranske produkte, ki so slabo topni v brezvodnem mediju (na primer natrijev glikolat).

4 ZAKLJUČEK

Pri raziskavi se je pokazalo, da je različne vrste odpadne biomase iz kmetijstva možno uporabiti za pridobivanje vlaken, papirja in celuloznih derivatov, kot je karboksimetil celuloza. Rezultati določitev kemijske sestave biomase ter morfoloških in mehanskih lastnosti izoliranih celuloznih vlaken dokazujejo, da je v omenjenih materialih velik tehnološki potencial, in sicer zaradi razpoložljivosti, možnosti uporabe relativno milih pogojev delignifikacije in nizke porabe energije za mletje. Pridobljena vlakna je možno modificirati, in pripraviti tržno zanimive produkte s širokim spektrom uporabnosti. CMC, ki sodi med najpomembnejše celulozne derivate, ima odlične reološke karakteristike. Premaz, v obliki tankega filma, na površini papirja izboljša številne lastnosti, kot so na primer sijaj, gladkost, maščobna odpornost in površinska trdnost.

Rastlinska biomasa postaja vse pomembnejši, obnovljivi surovinski vir, ki bo odigral ključno vlogo pri vzpostavljanju bodočih biorafinerij. Celovita in učinkovita izraba biomase sodi v koncept krožne

ga gospodarstva in narekuje intenziviranje nadaljnjih raziskav na tem področju.

5 LITERATURA

- [1] HON, D. N.-S., SHIRAIISHI, N. *Wood and cellulosic chemistry*. 2. izd., New York, Basel: Marcel Dekker, Inc. 2001.
- [2] IGLIČ, B. *Kratka tehnologija pridobivanja vlaken in proizvodnje papirja ter kartona za slušatelj lesarstva na Biotehnični fakulteti Univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani*. Ljubljana: Biotehniška fakulteta VTOZD za lesarstvo. 1988.
- [3] KLEMM, D., WAGENKNECHT, W., HEINZE, T., HEINZE, U., PHILIPP, B. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. 2. izd., Weinheim: Wiley-VCH. 1998.
- [4] SINGH, R. K., SINGH, A. K. *Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste*. *Waste and Biomass Valorization*. 2013, 4, 129–137.
- [5] KÜRSCHNER, K., HOFFER, A. *Eine neue quantitative Cellulosebestimmung*. *Chemiker Zeitung*. 1931, 17, 161–168.
- [6] WISE, L. E., MURPHY, M., D'ADDIECO, A. A. *Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses*. *Paper Trade Journal*. 1946, 122(2), 35–43.
- [7] KUMAR, V., YANG, T. *Analysis of carboxyl content in oxidized celluloses by solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy*. *International Journal of Pharmaceutics*. 1999, 184(2), 219–226.
- [8] EYLER, R. W., KLUG, E. D., DIEPHUIS, F. *Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose*. *Analytical chemistry*. 1947, 1, 24–27.
- [9] DRNOVŠEK, T. *Priročnik ZA MIKROSKOPIJO PAPIRNIŠKIH VLAKEN*. Ljubljana: Društvo inženirjev in tehnikov papirništva Slovenije DITP. 2009.
- [10] AMBÖRNSSON, H. A., SCHENZEL, K., GERMGÅRD, U. *Carboxymethyl Cellulose Produced at Different Mercerization Conditions and Characterized by NIR FT Raman Spectroscopy in Combination with Multivariate Analytical Methods*. *BioResources*. 2013, 8(2), 1918–1932.
- [11] YÁÑEZ-S, M., MATSUHIRO, B., MALDONADO, S., GONZÁLEZ, R., LUENGO, J., UYARTE, O., SERAFINE, D., MOYA, S., ROMERO, J., TORRES, R., KOGAN, M. J. *Carboxymethylcellulose from bleached organosolv fibers of Eucalyptus nitens: synthesis and physicochemical characterization*. *Cellulose*. 2018, 25, 2901–2914.
- [12] LIU, J., ZHANG, C., MIAO, D., SUI, S., DENG, F., DONG, C., ZHANG, L., ZHU, P. *Preparation and Characterization of Carboxymethyl-Cellulose Hydrogel Fibers*. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2018, 13, 6–13.

synthesis and physicochemical characterization. *Cellulose*. 2018, 25, 2901–2914.

[12] LIU, J., ZHANG, C., MIAO, D., SUI, S., DENG, F., DONG, C., ZHANG, L., ZHU, P. *Preparation and Characterization of Carboxymethyl-Cellulose Hydrogel Fibers*. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2018, 13, 6–13.

ZAHVALA (ACKNOWLEDGEMENTS)

Raziskovalno delo je potekalo v okviru projekta CEL.KROG – Zavrnjeni potenciali biomase.

Radi bi se zahvalili tudi Naravoslovno-tehniški fakulteti Univerze v Ljubljani za njihovo pomoč pri snemanju SEM mikroskopskih slik.

¹Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani,

²Inštitut za celulozo in papir,

³RGA raziskovalna genetika in agronomija, d. o. o.

